

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-247132

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.Cl. C03B 20/00
C03B 32/00
C03C 3/06

(21)Application number : 06-040226

(71)Applicant : NIKON CORP

(22)Date of filing : 11.03.1994

(72)Inventor : TAKANO JUN
YAJIMA SHOJI
NAKAGAWA KAZUHIRO
HIRAIWA HIROYUKI

(54) PRODUCTION OF QUARTZ GLASS**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a quartz glass having high ultraviolet transmission and high uniformity of refractive index by swinging the holding temperature plural times within the range from the distortion temperature to the sublimation temperature of the quartz glass and performing the heat-treatment of the quartz glass taking advantage of the generated thermal stress.

CONSTITUTION: This process for the production of a quartz glass comprises the heating of a quartz glass preform containing 2. 500ppm of OH group to a holding temperature, the holding of the preform at the temperature for a prescribed period and the slow cooling of the preform to complete the heat-treatment of the preform. In the above process, the holding temperature is reciprocated plural times within the range between the distortion temperature and the sublimation temperature of the quartz glass. The heat-treatment of quartz glass is supposed to be impossible in the devitrification temperature range, i.e., from 1200° C to 1700° C owing to the crystallization (devitrification) phenomenon. In this process, the temperature is reciprocated within the range between the upper limit and the lower limit without using the holding of the quartz glass at a definite upper or lower limit temperature, the holding after the temperature increase and the holding after the temperature decrease. The devitrification can be prevented by this process to enable the heat-treatment even in the devitrification temperature range.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

4/7

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-247132

(43)公開日 平成7年 (1995) 9月26日

(51)Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 3 B 20/00

32/00

C 0 3 C 3/06

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-40226

(22)出願日 平成6年 (1994) 3月11日

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72)発明者 高野 潤

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式
会社ニコン内

(72)発明者 矢島 昭司

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式
会社ニコン内

(72)発明者 中川 和博

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式
会社ニコン内

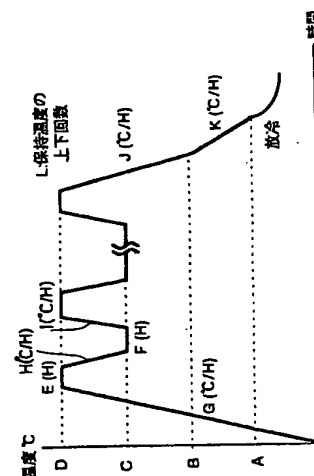
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 石英ガラスの製造方法

(57)【要約】

【目的】 紫外光の高透過率と屈折率の高均質性を備えた石英ガラスを製造する方法を提供する。

【構成】 熱処理の際の温度保持過程において、保持温度を複数回上下させることにより石英ガラス内に温度分布を強制的に作り出し、その温度分布により生じる熱応力を利用することで石英ガラスの屈折率分布を均質化させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】OH基を500ppm以上含有する石英ガラス母材を、保持温度まで昇温して一定時間保持し、その後徐々に降温する熱処理を行う石英ガラスの製造方法において、前記保持温度を石英ガラスの歪点以上、昇華点以下の範囲で複数回上下させることを特徴とする石英ガラスの製造方法。

【請求項2】請求項1に記載の石英ガラスの製造方法において、前記熱処理の際に石英ガラス母材を100rpm以下で回転することを特徴とする石英ガラスの製造方法。

【請求項3】請求項1に記載の石英ガラスの製造方法において、前記熱処理の際に石英ガラス母材を高純度SiO₂粉末またはSiO₂粉末を溶融した塊で作った母型に入れることを特徴とする石英ガラスの製造方法。

【請求項4】請求項1に記載の石英ガラスの製造方法において、石英ガラス母材が「屈折率の均質性が $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 程度以下の光学的に不均質な石英ガラス母材」であることを特徴とする「屈折率の均質性が $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 程度以下の光学的に均質な石英ガラス」の製造方法。

【請求項5】請求項1に記載の石英ガラスの製造方法において、前記熱処理時の雰囲気はHe、N₂、Arもしくはそれらの混合ガスであることを特徴とする石英ガラスの製造方法。

【請求項6】請求項1に記載の石英ガラスの製造方法において、前記熱処理時の雰囲気はH₂もしくはH₂とHe、N₂、Arとの混合ガスであることを特徴とする石英ガラスの製造方法。

【請求項7】請求項1に記載の石英ガラスの製造方法において、石英ガラス母材が「入射光軸を含む断面に極値が3つ以上の屈折率分布を持つ石英ガラス母材」であることを特徴とする「入射光軸を含む断面に極値がひとつで中央対称な屈折率分布を持つ石英ガラス」の製造方法。

【請求項8】請求項1に記載の石英ガラスの製造方法において、前記熱処理の保持温度の範囲が、1100～1750℃であることを特徴とする石英ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は石英ガラスの製造方法に関するものであり、特に屈折率の高均質性が要求される合成石英ガラス部材を必要とする分野、例えば、光リソグラフィ、高精度分光器、レーザー等の精密光学機器に有用とされる高均質な光学用合成石英ガラスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年のLSIの高集積化にともない、シリコンウエハ上に集積回路を露光、転写する光リソグラフィ露光装置において、微細パターン化が進められている。そのため、光源の短波長化が進み、紫外光の高透過性と屈折率の高均質性を満たす紫外線リソグラフィ

用光学素子として、石英ガラスが用いられる。紫外光の高透過性を実現するためには、石英ガラス中の不純物濃度を抑えることが必要となる。そこで、このような石英ガラスを製造する方法として、原料となるSi化合物ガスとSi化合物ガスを送るキャリアガス（例えば、H₂、O₂ガス等）、および加熱のための燃焼ガスをバーナーから噴出し、火炎内で石英ガラスを堆積させる火炎加水分解法が一般的に用いられている。

【0003】この方法は、原料および燃焼ガスの不純物を抑えることが容易なため、高純度な石英ガラスが得られることが知られているが、紫外線リソグラフィ用光学素子としての石英ガラスは、高均質な屈折率分布を持つことも不可欠である。石英ガラスの屈折率分布を不均質にする主な原因は、石英ガラスを合成する際に生じるさまざまな条件のゆらぎ、例えば、火炎による合成面の温度分布の変化、火炎加水分解反応あるいは熱分解・熱酸化反応、ガラスへの不純物の拡散状態の変化等である。これらの条件のゆらぎは、結果的に石英ガラス内に脈理と呼ばれる成長縞や径方向の屈折率に分布をもたらすことが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に石英ガラスの歪点、1025℃付近より高温の温度域は石英ガラス構造の変化が起こることが知られている。石英ガラスの構造変化に伴う物性変化としては、屈折率、歪、透過率、紫外線耐性（ソラリゼーション、蛍光）等が挙げられる。そこで、様々な物性を制御する上で歪点以上の温度域での熱処理およびそれによる物性変化が注目されている。

【0005】これらの物性変化のなかで、透過率、紫外線耐性の変化は微視的な構造変化に起因するため、除歪と同様の温度（通常1100～1200℃）あるいはそれ以下の温度での熱処理が一般的である。例えば、特開昭63-297234号「石英ガラスの製造方法」および特開昭63-295452号「石英ガラスの紫外領域での蛍光現象防止方法」には、少なくともゾルーゲル法で合成した石英ガラスに、除歪温度付近で昇降温の熱衝撃を与えることによって、254nm照射による蛍光の発生が抑制されることが示されている。熱衝撃としては1000℃～1300℃の間を昇温、保持、降温、保持を繰り返すことが示されている。

【0006】しかしながら、この除歪温度域の熱処理ではバルク内の径方向のなだらかな屈折率分布（屈折率分布の最大最小値の差を均質性とし、以下屈折率の均質性 Δn で示す）の制御、なかでも屈折率分布の局所的なゆらぎの制御は不可能であった。これらの石英ガラス合成時の条件のゆらぎにより生じた屈折率分布を合成後の熱処理により取り除くためには、1800℃を越える温度での熱処理が必要とされていた。

【0007】特公平3-17775号「石英ガラスの均質化方法」には、高純度石英ガラスを2気圧以上、好ましくは50～25気圧のArガス雰囲気中において、1800℃以上、好ま

しくは2200~2400℃に加熱する方法が提案されている。特に、工業的に実施可能で生産効率の高い均質化条件を最適化した結果は、2200~2400℃の間の温度で、5~25気圧2時間~5分の組み合わせであり、これにより全ての粒状構造や脈理が消滅する効果が認められている。そして、実施例には脈理の除去に長時間を要する2100℃以下では、昇華・蒸発を抑えるために高圧(10kg/cm²以上)にしなければならないことが記されている。

【0008】しかしながら、高温・高圧での熱処理は石英ガラス内への不純物の拡散を促進させるため、紫外域に吸収が発生する。このため、例えばArFエキシマレーザーに用いられる石英ガラスのように特に200nm近くの吸収が問題となる光学系においては、高温・高圧での熱処理を行った石英ガラスでは、紫外光の高透過率と屈折率の高均質性の要求を同時に満たすことができなかった。

【0009】これらの問題に対しては、熱処理温度を下げるのが最も効果的であるが、熱処理後の石英ガラスの屈折率の均質性を $\Delta n=1 \times 10^{-6}$ 程度以下に抑えようとする場合においては、屈折率の均質性が熱処理の温度条件に依存するだけでなく、熱処理前の石英ガラス母材の屈折率の均質性の影響を受ける。したがって、従来の製造方法において熱処理後の均質性に再現性を求めるためには、石英ガラス母材の合成時に受けた熱的条件や化学反応、不純物の拡散等がある範囲内に抑え、屈折率分布の均質性が同程度で、局所的に不均質な屈折率分布のない石英ガラスを用いる必要があった。

【0010】そこで、本発明においては、これらの問題を解決し、紫外光の高透過率と屈折率の高均質性を備えた石英ガラスを製造する方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、紫外域に吸収が発生しないようなできるだけ低い温度域で、石英ガラスの合成時に受けた熱的条件や化学反応、不純物の拡散等による屈折率の不均質分布を消失させる条件について、鋭意研究を重ねた。そして、具体的には、熱処理の際の温度保持過程において、保持温度を複数回上下させることにより石英ガラス内に温度分布を強制的に作り出し、その温度分布により生じる熱応力を利用することで石英ガラスの屈折率分布を均質化させることを見出し、本発明を成すに至った。

【0012】そこで、本発明で、「光学的に不均質な石英ガラス母材を、保持温度まで昇温して一定時間保持し、その後徐々に降温する熱処理を行う石英ガラスの製造方法において、前記保持温度を石英ガラスの歪点以上、昇華点以下の範囲で複数回上下させることを特徴とする石英ガラスの製造方法」を提供する。

【0013】

【作用】保持温度と均質化時間の間には相関関係がある

と考えられているが、本発明で問題としている精密なレベルでの屈折率分布の制御においては詳細はいまだ解明されていない。また、一般にあらゆる温度であっても時間を無限にとれば安定状態である屈折率の均質な石英ガラスになることは知られているが、工業的な生産性を加味するとそれは事実上不可能である。

【0014】以下に本発明を詳しく説明する。本発明者らはOH基を多量に含む石英ガラスにおいて、石英ガラスのネットワーク構造内に多量のOH基により終端された部分が存在することに着目し、鋭意研究を行った。その結果、OH基を含まない石英ガラス母材に比べOH基を多量に含む石英ガラス母材を用いた熱処理では中距離的な構造緩和が十分に行われること、さらにOH基を500ppm以上含有する石英ガラス母材でその現象が顕著であり、緩和が起こりやすく、局所的な屈折率分布の良化が起こることを見出した。

【0015】一方、後述するように、熱処理時の各保持温度域において一定時間当たりには除去できる不均質分布の程度は熱処理を施す母材に存在する屈折率の不均質分布により異なる。このことから、保持温度と均質化時間等の熱処理条件は石英ガラス母材の屈折率の不均質分布等にあわせて設定すべきことがわかるが、石英ガラス母材に含まれるOH基の効果はこれに限られない。

【0016】屈折率の不均質分布はガラスの中距離的ネットワーク構造のばらつきと微量不純物の分布とにより形成されている。ここで不純物について定義する。合成時の石英ガラス母材に含まれる不純物(合成条件に起因する)を1次不純物とし、熱処理等の2次処理により混入する不純物を2次不純物とする。本発明において問題となるのは2次不純物である。

【0017】従来の熱処理は、屈折率の均質化を物理的・化学的平衡により行なっている。この場合、石英ガラスを高温に保持することになるが、これは石英ガラス内での1次不純物の拡散を促すだけでなく、熱処理時に新たな2次不純物の混入および拡散、さらに、石英ガラス内に対流を引き起こす可能性がある。つまり、主に物理的・化学的平衡に依存する従来の均質化方法には、様々な弊害が存在した。

【0018】本発明者らは、屈折率の不均質分布を解消する熱処理方法として、特に石英ガラスを高均質化する方法について検討した。その結果、物理的・化学的平衡を利用するだけではなく、石英ガラス内に一時的な応力を発生させ、その力を利用することによって、屈折率の高均質な光学用合成石英ガラスが得られることがわかった。

【0019】本発明において、熱処理時の石英ガラス内に発生させる一時的な応力は保持温度を複数回上下させることにより得る。この保持温度を複数回上下させることにより、保持温度を従来よりも低温に設定することが可能となり、低温の熱処理で高均質な石英ガラスを得ら

れた。その保持温度の範囲は、歪点以上、昇華点（昇華が問題にならない温度）以下である。

【0020】歪がなくなるとされる歪点近くでは粘性流動が起こり、諸物性が緩和される。このことから歪点近くで熱処理することにより屈折率の不均質分布を除去することが考えられるが、従来の熱処理方法では合成時の熱履歴、特に $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ オーダーの屈折率の不均質は歪点近くの設定温度では除去できなかった。そのため、本発明者らは、屈折率の不均質分布が、主に、歪にともなう不均質とそれ以外の不均質で構成されていると考えた。そして、従来の熱処理でこの歪が関与していない局所的な不均質分布を除去し、高均質な石英ガラスが得られるのは、高温・高圧の処理条件のみであった。

【0021】本発明の熱処理温度について言及する。石英ガラスの歪点の圧力依存性については今のところ解明されていないが、通常1025℃付近である。これに対し、石英ガラスの昇華点は、圧力による変化が大きく、例えば、真空中あるいは大気圧であれば、1900℃～2100℃である。圧力を25気圧にすると昇華点は2500℃付近となる。このような高温・高圧条件下でも本発明の実施は可能であるが、高温・高圧での熱処理は、2次不純物の混入のみならず装置コスト面でのデメリットも大きいので、好ましくは、真空中あるいは大気圧である。

【0022】したがって、これらを考慮して上限温度は1750℃以下、下限温度は1100℃以上が望ましい。本発明においては、保持温度を上下させるときの下限温度を歪に伴う不均質が解消され得る温度に設定し、上限温度をそれ以外の不均質が解消され得る温度に設定する。これにより、より効率的に均質化を行う。

【0023】石英ガラスの熱処理は、通常、結晶化（失透）のため、1200～1700℃の失透温度域では行うことができないとされている。しかしながら、本発明においては、上限温度あるいは下限温度において一定温度での保持、昇温後の保持および降温後の保持を行わずに保持温度に上限および下限を設定し、この温度を繰り返す。これにより失透を防ぐことが可能となり、失透温度域でも熱処理を行うことができる。

【0024】本発明の石英ガラスの製造方法では、屈折率の均質性が $\Delta n = 1 \times 10^{-4}$ 程度である屈折率の不均質は取り除くことができない。屈折率の均質性が $\Delta n = 1 \times 10^{-4}$ 程度である屈折率の不均質は長い均質化時間を要するのに対し、本発明の温度域においては均質化時間が長くなると急激に結晶化が進むので、石英ガラス母材として $\Delta n = 1 \times 10^{-5}$ 程度の石英ガラスを用いることが好ましい。これにより、屈折率のばらつき $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 程度以下の光学的に均質な石英ガラスを得ることが可能となる。

【0025】保持温度を上下させる回数（ここで、1回は下限温度→上限温度→下限温度の1サイクルとする）は、特に限定されるものではないが、必要以上の上下回

数は均質化時間を長引かせるものであり、不純物の混入、吸収の発生を招くので好ましくない。さて、石英ガラスを光リソグラフィー、高精度分光器、レーザー等の精密光学機器の光学系に使用する場合の理想的な屈折率分布は屈折率差が全く無いことである。しかしながら、屈折率分布を持たない石英ガラスを製造することは、上記熱処理を施しても非常に困難である。しかしながら、屈折率分布の形によっては、レンズ形状や光学系組み立て時の光軸の補正により屈折差を小さくすることが可能である。この補正可能な屈折率分布は、石英ガラスを光学素子として用いたときの入射光の光軸に対して極値がひとつで中央対称な屈折率分布のみである。

【0026】そこで、本発明の熱処理時に石英ガラス母材を100rpm以下で回転させる。これにより、回転中心より等距離にある点は同一の熱履歴を受け、中央対称な屈折率分布を得ることができる。回転数は任意に設定可能であるが装置の構造およびそれにより得られる効果を加味した場合、100rpm以下が現実的である。

【0027】さらに、上述した様に物理・化学的平衡を利用するだけではなく、石英ガラス内に一時的な応力を発生させ、その力を利用することにより、石英ガラス母材が「入射光軸を含む断面に極値が3つ以上の屈折率分布を持つ石英ガラス母材」であっても、本発明の熱処理により「入射光軸を含む断面に極値がひとつで中央対称な屈折率分布を持つ石英ガラス」に改質することができる。

【0028】また、本発明者らは特開5-116969号、石英ガラスの製造方法において、「屈折率のばらつき $\Delta n = 1 \times 10^{-5}$ 程度の光学的に不均質な石英ガラス」を、 SiO_2 の粉末または塊で作った母型の中で0～10kg/cm²の加圧下で熱処理することを特徴とする「 $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 程度以下の光学的に均質な石英ガラス」の製造方法を提案している。この中で、熱処理後は、石英ガラス全体が均一に降温していくことが望ましいが、降温速度が十分に遅い場合でも石英ガラスの外側と内側で降温速度が違うため、降温後に温度分布ができ、それが屈折率分布として現れることを開示した。特に厚み方向（光学素子として用いるときの光軸方向）からみたときの石英ガラス周辺部には等温線の本数は多くなり、この部分に屈折率のばらつき大きい変質層が形成されることを確認した。

【0029】したがって、本発明では、この変質層の形成すなわち屈折率の不均質分布をなくすために、下限温度および上限温度において、石英ガラス内の温度分布が均一になるまで温度を固定し（直径200mm、厚さ70mm程度の石英ガラスであれば10min.程度）、降温速度も100℃/H以下に設定することが好ましい。また、同特開5-116969号で提案したような、高純度の SiO_2 粉末、または SiO_2 粉末を熔融した塊で作った母型を用いて本発明の熱処理を行うことにより、さらに屈折率の均質化が図れる。これは、母型を用いることにより、熱処理の降温時

の石英ガラス内の温度分布が少なくなり、温度分布に起因する屈折率の不均質分布が解消されるからである。さらに、外型や雰囲気と直接触れさせずに熱処理を行うことになるので、均質化とともに、石英ガラス内部からのガス放出、雰囲気からの石英ガラス内部へのガス拡散、外型からの不純物の石英ガラス内への拡散防止が図れる。

【0030】熱処理時の雰囲気は、高温時に炉内で使用されているカーボン部材に対して不活性であるHe、N₂、Arもしくはその混合ガスなどを使用する必要があるが、特に、石英ガラス中の水素濃度を高める必要がある場合は、H₂もしくはH₂とHe、N₂、Arとの混合ガスを使用する。加えて、母型を用いた熱処理においても母型が完全に密閉されないことから、上記雰囲気が効果的である。

【0031】また、本発明の二次的効果として、日本光学硝子工業会規格(JOGIS-11-1975)2級(B級)程度の脈理も消去することができる。

【0032】

【実施例】図2は、本実施例において用いられる石英ガラスの製造装置の概略断面図である。石英ガラス母材1はSiO₂粉末またはSiO₂粉末を溶融した塊の母型2の中に

置かれ、さらにカーボングラファイト製の外型3にセットされた状態で5rpmで回転させながら加熱される。なお、熱処理後に外型から母型が取り出せなくなることを防ぐために、外型の内面にはカーボンファイバーフェルト6を設置した。処理炉は上下部と側部にヒータ4を有し、加熱炉5全体は断熱層でおおわれている。

【0033】試料形状は、全てφ150×t50の円筒形を用いた。図1は本各実施例および比較例の熱処理時の温度条件を模式的に示した図である。表1には、本各

実施例および比較例に使用した試料の熱処理前の品質

(矢印の左側)およびそれらの試料を表2に示した温度条件により熱処理することにより得られた品質(矢印の右側)を示した。表2のA～Lの温度条件は、図1に示した温度条件に対応するものである。屈折率の均質性(測定領域内の屈折率のばらつき)については、測定領域内の屈折率の最大値と最小値の差Δn(PV値)で示し、さらに、レンズとして使用した場合の光学性能に直接影響を与える波面収差のRMS値(パワー成分補正後)を示した。

【0034】

【表1】

	Δn(PV)	RMS(パワー補正)	中央対称性	極値の数	内部透過率
	×10E6	×10E4			10mm
実施例1	6.3→0.7	650→60	X→○	3→1	99.9→99.9
比較例1	6.5→2.0	600→210	X→X	3→3	99.9→99.6
実施例2	4.1→0.7	330→60	X→○	3→1	99.9→99.9
比較例2	4.3→測定不能	350→測定不能	X→-	3→-	99.9→-

【0035】

【表2】

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
	℃	℃	℃	℃	℃	℃	℃	℃	℃	℃	℃	回
実施例1	500	1,100	1,600	1,900	1	1	500	500	500	50	10	7
比較例1	500	1,100	-	2,000	300	-	500	-	-	50	10	1
実施例2	500	1,100	1,450	1,750	0	0	100	100	100	100	10	20
比較例2	500	1,100	1,450	1,750	1	1	100	100	100	100	10	20

【0036】【実施例1】試料を表2の温度条件により熱処理した。干渉計により屈折率分布を測定したところ、Δn(PV値)は初期値6.3×10⁻⁶から1×10⁻⁶以下の0.7×10⁻⁶となった。また、母材の合成時の生じた屈折率分布の極値は3個であったが上記条件で回転熱処理したところ中央部のみの1個に減少し、さらに石英ガラスのインゴットの合成時の回転軸からオフセットして切り出されたための中央非対称な屈折率分布は中央対称な屈折率分布に補正された。極値が1個で中央対称な屈折率分布ではパワー補正の効果が大きくなるためRMS値(パワー成分補正後)も良化した。透過率の測定は、精密に調整された分光光度計を用い、高精度に研磨された10mm厚のテストピースの193nm内部透過率を測定したところ、熱処理後も99.9%が維持されていた。

【0037】【比較例1】試料を表2の温度条件により

熱処理した。干渉計により屈折率分布を測定したところ、Δn(PV値)は十分良化しなかった。また、合成時の生じた屈折率分布の極値は3個のままであり、屈折率分布も中央非対称であった。このためRMS値(パワー成分補正後)においてもパワー補正の効果が小さかった。内部透過率は、2000℃という高温で長時間保持したため193nmでの10mm内部透過率は99.6%に低下した。

【0038】【実施例2】試料を表2の温度条件により熱処理した。熱処理温度の大半が結晶化温度域であるにもかかわらず、上限下限温度での保持を行わなかったことにより結晶化は見られなかった。干渉計により屈折率分布を測定したところ、Δn(PV値)は1×10⁻⁶以下となった。また、合成時の生じた屈折率分布の極値は3

個から中央部のみの1個に減少し、中央対称な屈折率分

布に補正された。RMS値（パワー成分補正後）も良好し、193nmでの10mm内部透過率も99.9%を維持した。

【0039】（比較例2）試料を表2の温度条件により熱処理した。著しい結晶化により光学的な物性評価はできなかった。

【0040】

【発明の効果】以上のように、本発明の石英ガラスの製造方法によれば、紫外光の高透過性と屈折率の高均質性を備えた石英ガラスが得られる。また、従来、熱処理前の石英ガラス母材に $\Delta n=1 \times 10^{-6}$ 程度の局所的な屈折率の不均質分布が存在した場合は、2000℃以下の熱処理では処理後にその局所的に不均質な屈折率分布が残存したのに対し、本発明の石英ガラスの製造方法は2000℃以下でもその均質化が図れる。

【0041】熱処理する石英ガラス母材に発生させる一時的な応力は合成時にできた石英ガラス母材の屈折率の不均質分布が局所的な不均質であっても、高温・高圧で保持することなく低い保持温度を複数回上下させることにより行われる。本発明においては、高温・高圧での熱

を抑制できる。

【0042】また、高純度の SiO_2 粉末、または塊で作った母型内で熱処理することにより、熱処理時の温度分布を少なくし、外型であるカーボングラファイトとの反応を抑制することができる。さらに、 $\Delta n=1 \times 10^{-6}$ 程度の局所的に不均質な屈折率分布をもつ石英ガラス母材を用いても、屈折率のばらつき $\Delta n=1 \times 10^{-6}$ 程度以下の光学的に均質な石英ガラスを製造することが可能となる。

10 【図面の簡単な説明】

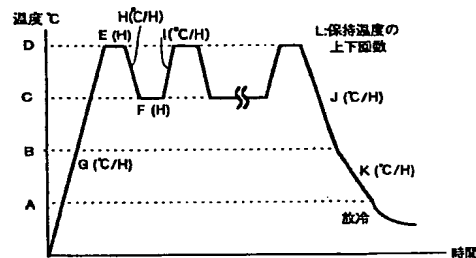
【図1】 図1は実施例および比較例の熱処理時の温度条件を模式的に示した図である。

【図2】 本実施例において用いられる石英ガラスの製造装置の概略断面図である。

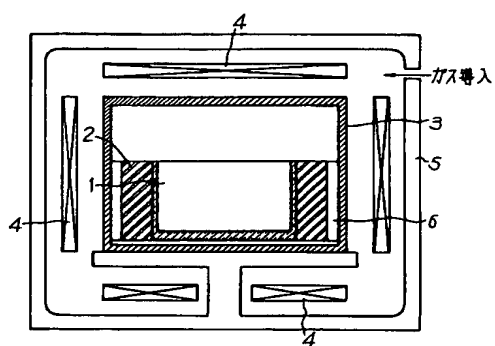
【符号の説明】

- 1 石英ガラス母材
- 2 母型 (SiO_2)
- 3 外型
- 4 ヒーター
- 5 加熱炉
- 6 フェルト

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 平岩 弘之
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
式会社ニコン内